

Peter Boldt

## Ein neues Chinonsystem: Derivate des *amphi*-Anthrachinons <sup>1)</sup>

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 17. Oktober 1966)

Es wurde die Synthese eines stabilen Derivates des *amphi*-Anthrachinons angestrebt. Das 3.7-Dihydroxy-Derivat **5** erwies sich als sehr zersetzlich. Erst zusätzliche Abschirmung der 9- und 10-Stellung durch Methylgruppen führte zum Ziel: Darstellung und Eigenschaften des stabilen 3.7-Dihydroxy-9.10-dimethyl-anthrachinons-(2.6) (**10**) werden beschrieben.

Zur experimentellen Prüfung von MO-Berechnungen der Redoxpotentiale chinoider Verbindungen<sup>3–5)</sup> sollten bislang unbekannte Chinone dargestellt werden. Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang das *amphi*-Anthrachinon (Anthrachinon-2.6), das allerdings ein zu hohes Redoxpotential haben und zu instabil sein dürfte, um Bestimmungen des Potentials zu ermöglichen. Stabilisierung von Chinonen erreicht man durch Einführung 1) von elektronenliefernden Substituenten, die das Redoxpotential erniedrigen und die elektrophile Reaktionsbereitschaft des Chinons herabsetzen, sowie 2) von sperrigen Gruppen, die das chinoides System gegen nucleophile Agentien abschirmen.

Versuche, durch Einführung von zwei Phenylresten, also von Substituenten der zweiten Art, in *meso*-Stellung, stabile Derivate des *amphi*-Anthrachinons zu erhalten, mißlingen<sup>6)</sup>.

Günstiger schien daher die Verwendung von Substituenten der ersten Art, besonders von Hydroxygruppen, da auch Hydroxychinone einfachen MO-Rechnungen zugänglich sein sollten<sup>5)</sup>. Die Hydroxygruppen müßten jedoch in Stellungen sitzen, die kein „Ausweichen“ der Verbindung in ein Prototropes mit stabilerem chinoidem System erlauben<sup>7)</sup>. Daher wurde versucht, das 3.7-Dihydroxy-anthrachinon-(2.6) (**5**) darzustellen.

1) 3. Mitteil. über Chinonsynthesen. 2. Mitteil. siehe l. c. 2).

2) P. Boldt und K.-P. Paul, Chem. Ber. **99**, 2337 (1966).

3) M. Diatkina und J. Syrkin, Acta physicochim. URSS **21**, 921 (1946); C. A. **41**, 7180a (1947).

4) M. G. Evans und J. de Heer, Quart. Review (chem. Soc., London) **4**, 94 (1950).

5) S. Weckherlin, unveröffentlicht.

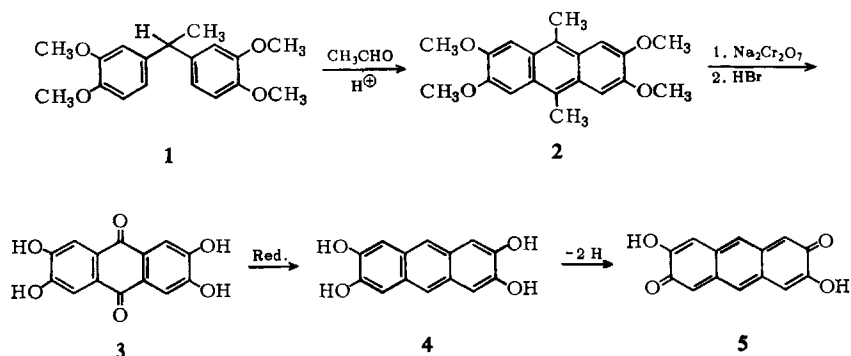
6) A. Etienne und J. Salmon, Bull. Soc. chim. France **1954**, 1127.

7) P. Boldt, Chem. Ber. **99**, 2322 (1966).

### Synthese des 3.7-Dihydroxy-anthrachinons-(2.6) (5)<sup>8)</sup>

Die Synthese gelang auf dem in Formelschema 1 gezeigten Wege.

Schema 1



Kondensation des gut zugänglichen **1**<sup>9)</sup> mit Acetaldehyd in Acetanhydrid lieferte reines **2**, das man durch Umsetzung von 1.2-Dimethoxy-benzol mit Acetaldehyd in wäßriger Schwefelsäure nur in geringer Ausbeute und im Gemisch mit anderen Produkten erhält<sup>10)</sup>. Oxydation von **2** mit Natriumdichromat<sup>11)</sup> und anschließende Ätherspaltung gab mit 74% Gesamtausbeute **3**, das — ebenso wie der Tetramethyläther — bisher nur schlecht zugänglich war<sup>10,12)</sup>.

Die Überführung von **3** in **4** wurde auf einem der bekannten Wege zur Umwandlung von Anthrachinonen in Anthracenderivate versucht. Reduktion mit Aluminiumamalgam in Ammoniak<sup>13)</sup> war jedoch nicht möglich, da **3** ein schwer lösliches Ammoniumsalz bildet. Verwendung anderer Basen, wie Natronlauge, führte — auch unter Sauerstoffausschluß — nur zu Zersetzungsprodukten.

Die direkte Überführung von **3** in **4** mit *in situ* erzeugtem Diboran nach Venkataraman und Mitarbb.<sup>14)</sup> gelang ebenfalls nicht. Diese Methode ließ sich auch nicht mit Anthrachinon (einem der von den Autoren angeführten Beispiele) reproduzieren.

**4** ließ sich jedoch mit 93% Ausbeute darstellen, wenn man **3** mit Diboran unter Druck erwärmte. Ferner gelang die stufenweise Entfernung der Chinon-Sauerstoffatome<sup>2,7)</sup> (Formelschema 2): Hydrierung des 2,3,6,7,9-Pentaacetoxy-anthracens (**6**), zugänglich aus **3** durch Reduktion mit Natriumdithionit oder Zink in Natronlauge und anschließende Acetylierung, führte zu **7**, aus dem **4** nach Dehydrierung zu **8** und alkalischer Verseifung unter Sauerstoffausschluß zugänglich war. Noch einfacher ließ sich **4** durch Reduktion von **3** mit Natriumborhydrid gewinnen.

<sup>8)</sup> Vorl. Mittell.: P. Boldt, Naturwissenschaften **51**, 108 (1964).

<sup>9)</sup> A. Oliverio, Boll. Sèdute Accad. Gioenia Sci. Naturali Catania **3**, Nr. 4 (1937); C. **1939**, 2594.

<sup>10)</sup> A. Müller, M. Raltschewa und M. Papp, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 692 (1942).

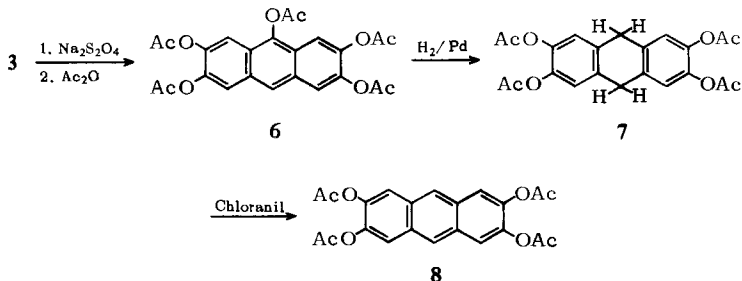
<sup>11)</sup> J. Cason und L. F. Fieser, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2681 (1940). Verwendung von Chromsäure gibt schlechte Ausbeuten.

<sup>12)</sup> B. L. Vanzetti und A. Oliverio, Gazz. chim. ital. **60**, 620 (1930).

<sup>13)</sup> A. G. Perkin und A. Macmaster, J. chem. Soc. [London] **1927**, 1306.

<sup>14)</sup> D. S. Bapat, B. C. Subba Rao, M. K. Unni und K. Venkataraman, Tetrahedron Letters [London] **5**, 15 (1960).

Schema 2



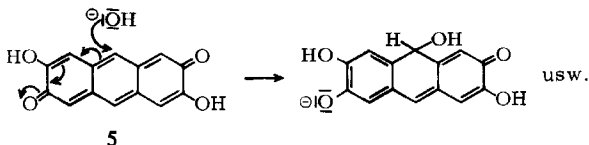
Die ersten Versuche zur Reduktion von Anthrachinonen mit Natriumborhydrid führten *Brown* und *Chaikin*<sup>15)</sup> durch. Sie konnten jedoch keine borfreien Produkte isolieren. Über die Reduktion in reinem Diglyme werden widersprechende Angaben gemacht. Einige Autoren beobachteten Reduktion zur Hydrochinonstufe<sup>14)</sup>, andere konnten keine Reduktion feststellen<sup>16)</sup>.

Die *meso*-ständigen Sauerstoff-Atome werden, wie sich nunmehr zeigte, beim Erhitzen des Chinons mit Natriumborhydrid in *wäßrigem Medium* herausreduziert. Allerdings entstand, selbst bei Verwendung eines großen Überschusses Natriumborhydrid, **4** (43%) stets im Gemisch mit 2.3.6.7-Tetrahydroxy-anthron (35%). Die beiden Verbindungen ließen sich aber leicht über die Acetate durch Umkristallisieren trennen. Das Anthron entstand alleine (90%), wenn man Lithiumborhydrid oder weniger Natriumborhydrid verwendete (s. Tab. im Versuchsteil S. 1277).

Die Reduktion von Anthrachinonen mit Natriumborhydrid zu den Anthracenderivaten scheint allgemein anwendbar zu sein, denn auch 2.6-Dihydroxy-anthrachinon-(9.10) ließ sich beispielsweise glatt in 2.6-Dihydroxy-anthracen überführen (82%).

Durch Dehydrierung von **4** mit 2.3-Dichlor-5.6-dicyan-benzochinon war eine blaßgelbe, sehr leicht zersetzliche Substanz erhältlich, bei der es sich aufgrund der Darstellung und des Elektronenabsorptionsspektrums ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{Dioxan}}$  357 m $\mu$ , s. Absorption des 3.7-Dihydroxy-9.10-dimethyl-anthrachinons-(2.6) (**10**), Abbild. 1) um **5** handeln muß. Auch im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt zersetzt sich das Chinon nach einigen Stunden und in Lösung bilden sich mit Spuren Wasser braune, unlösliche Substanzen.

Besonders leicht sollte **5** nucleophil in *meso*-Stellung angegriffen werden, denn dabei würde jedes Mal annähernd die Stabilisierungsenergie eines Benzolringes frei:



Man konnte daher hoffen, zu einem *stabilen* Derivat des *amphi*-Anthrachinons zu gelangen, wenn man außer Hydroxygruppen in 3.7-Stellung noch abschirmende Substituenten in Stellung 9 und 10 einführt<sup>17)</sup>.

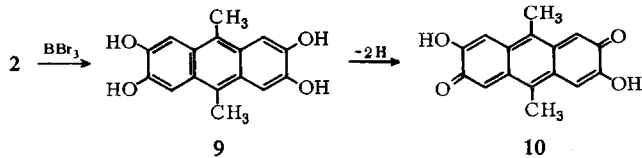
<sup>15)</sup> *W. G. Brown* und *S. W. Chaikin*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 122 (1949).

<sup>16)</sup> *G. S. Panson* und *C. E. Weill*, *J. org. Chemistry* **22**, 120 (1957).

<sup>17)</sup> Eine geringe abschirmende Wirkung sollten *meso*-ständige Substituenten wegen des geringen Abstandes auch auf die 1.4.5- und 8-Stellung ausüben.

### Synthese des 3.7-Dihydroxy-9.10-dimethyl-anthrachinons-(2.6) (10)

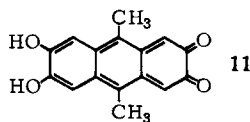
Da die abschirmende Wirkung von Methylgruppen zur Stabilisierung von Chinonen ausreicht<sup>18,19</sup>), bot sich die Darstellung von **10** durch Dehydrierung von **9** an, das wieder durch Ätherspaltung aus **2** zugänglich sein müßte.



Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure oder Pyridiniumchlorid gab **2** allerdings nur Zersetzungsprodukte. **9** ließ sich jedoch in ausgezeichneter Ausbeute durch Umsetzung von **2** mit Bortribromid<sup>20,21</sup>) bei Raumtemperatur gewinnen. Es wurde über das Acetat gereinigt.

Versuche, **9** mit Metalloxiden oder Chinonen in Äthern oder Alkoholen zu dehydrieren, schlugen fehl, offenbar wegen der äußerst geringen Löslichkeit des Chinhydrons aus **9** und **10** in diesen Lösungsmitteln. Vollständig verlief die Oxydation in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid: Bei Dehydrierung mit 2.3-Dichlor-5.6-dicyanbenzochinon fiel **10** in orangefarbenen Prismen an. Ohne Zersetzung ließ sich das sehr schwer lösliche **10** nur aus Hexamethylphosphorsäuretriamid umkristallisieren<sup>22</sup>).

Die Konstitution **10** der durch Dehydrierung von **9** gewonnenen Substanz ist durch Elementaranalyse, das Ergebnis der reduzierenden Acetylierung sowie das NMR-Spektrum<sup>23</sup>) [ $=\text{C}-\text{CH}_3$   $-2.62$ <sup>24</sup>),  $=\text{C}-\text{H}$  chinoid  $-5.26$  (1),  $=\text{C}-\text{H}$  chinoid  $-7.34$  (1) und  $=\text{C}-\text{OH}$   $-9.5$  bis  $-10.0$ <sup>25</sup>)] gesichert.



Die Formulierung als 6.7-Dihydroxy-9.10-dimethyl-anthraquinon-(2.3) (**11**) kann wegen des für **11** zu erwartenden höheren Redoxpotentials jedenfalls in Lösung ausgeschlossen werden<sup>26</sup>).

<sup>18</sup>) D. Schulte-Frohlinde, Liebigs Ann. Chem. **671**, 92 (1964).

<sup>19</sup>) K.-H. Weber und L. Horner, Chem. Ber. **96**, 1568 (1963).

<sup>20</sup>) J. F. W. McOmie und M. L. Watts, Chem. and Ind. **1963**, 1658.

<sup>21</sup>) D. L. Manson und O. C. Musgrave, J. chem. Soc. [London] **1963**, 1011.

<sup>22</sup>) Das so gewonnene reine **10** enthält 3 Moll. Hexamethylphosphorsäuretriamid als Kristalllösungsmittel.

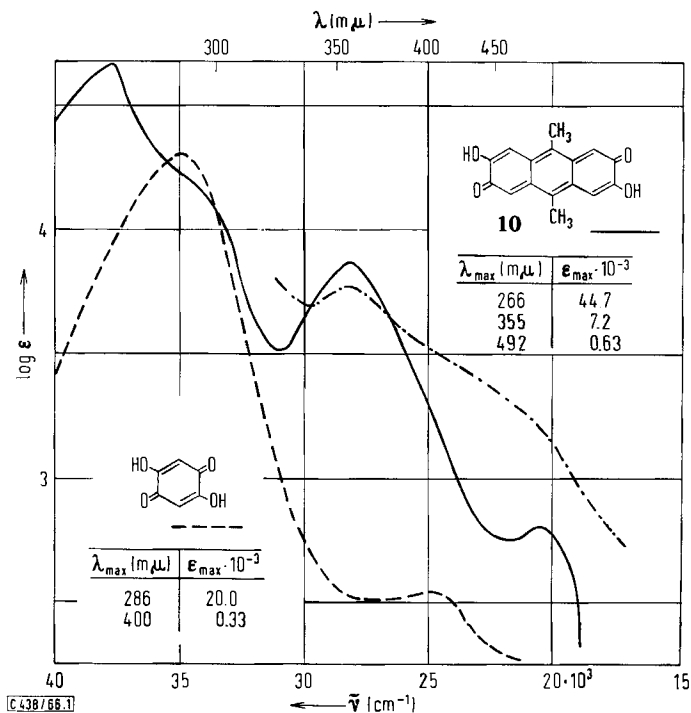
<sup>23</sup>) In Deuterodimethylsulfoxid, innerer Standard Tetramethylsilan, relative Intensitäten in Klammern.

<sup>24</sup>) Diese Bande wurde in Pyridin gemessen. Ihre Lage machte eine Intensitätsmessung in Deuterodimethylsulfoxid unmöglich, während die Löslichkeit in Pyridin für eine zuverlässige Intensitätsmessung zu gering war.

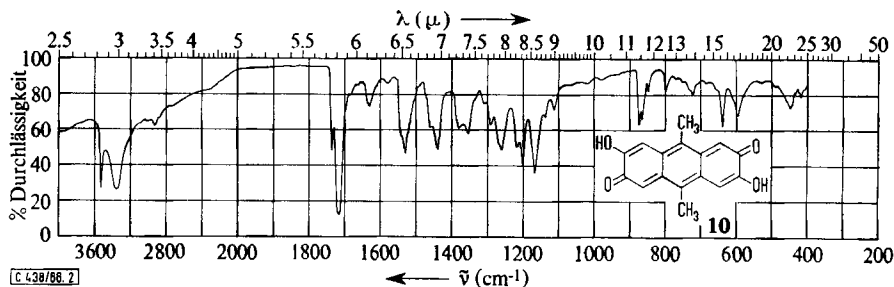
<sup>25</sup>) Die Zuordnung dieser breiten Bande wurde durch Zusatz von Trifluoressigsäure verifiziert.

<sup>26</sup>) Im Kristall liegt dagegen offenbar das Prototrope **11** vor, da die IR-Hydroxylbande aufgespalten ist (Abbild. 2.) Siehe dazu 1. c.<sup>7)</sup>.

Das Massenspektrum<sup>27)</sup> ist — jedenfalls im Bereich hoher Massenzahlen — fast deckungsgleich mit dem des 2.3.6.7-Tetrahydroxy-9.10-dimethyl-anthracens (**9**), obwohl sich chromatographisch keine Spur **9** mehr im Chinon nachweisen ließ. Schwer flüchtige Chinone geben offenbar häufig die Spektren ihrer Hydrochinone<sup>28)</sup>.



Abbild. 1. Absorptionsspektrum des 3.7-Dihydroxy-9.10-dimethyl-anthracinons-(2.6) (**10**) in Dimethylsulfoxid (—) sowie in 0.05 *m* Natriumacetat (Dimethylformamid mit 10% Wasser) (---) und des 2.5-Dihydroxy-benzochinons in Dimethylsulfoxid (-·-·)



Abbild. 2. IR-Spektrum des 3.7-Dihydroxy-9.10-dimethyl-anthracinons-(2.6) (**10**), Hostaflo-n-Suspension

<sup>27)</sup> Gerät Atlas CH 4. Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich Herrn Professor G. Spiteller.

<sup>28)</sup> s. a. G. Spiteller, Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen, S. 270, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966.

Bemerkenswert sind das UV- und IR-Spektrum von **10**. Trotz des ausgedehnten Doppelbindungssystems absorbiert **10** nicht sehr viel längerwellig als Dihydroxybenzochinon (Abbild. 1). Ferner findet sich im IR-Spektrum (Abbild. 2) keine starke Bande zwischen 1690 und 1540/cm (Chinon-CO), dafür eine im Bereich der Carboxyl-CO-Gruppe bei 1709/cm und eine schwache bei 1730/cm. **10** ist eine — auch in neutraler Lösung — recht stabile Verbindung. Obwohl das Dianion stark mesomeriestabilisiert sein sollte, zersetzt sich **10** sehr schnell bei Anwesenheit starker Basen. Mit schwachen Basen läßt sich dagegen wenigstens teilweise Ionisierung des Moleküls ohne Zersetzung erzielen: Durch Zusatz von Natriumacetat zu einer Lösung von **10** in Dimethylformamid erhält man dunkelgelbe Lösungen uncharakteristischer Absorption (s. Abbild. 1), die nach Ansäuern wieder unverändertes **10** enthalten.

Dem *Verband der Chemischen Industrie* gilt mein Dank für die Überlassung von Chemikalien, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und Herrn *Professor Dr. H. Brockmann* für die finanzielle Unterstützung.

## Beschreibung der Versuche

*2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-dimethyl-anthracen (2)*: Ein gut gerührtes Gemisch von 18 g *1.1-Bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthan*<sup>9)</sup>, 80 ccm *Acetanhydrid* und 0.1 ccm 60-proz. *Perchlorsäure* versetzte man nacheinander mit 4 ccm *Paraldehyd*, gelöst in 15 ccm *Acetanhydrid* (innerhalb einer Stde.), 0.1 ccm 60-proz. *Perchlorsäure* und im Laufe einer weiteren Stde. mit 2 ccm *Paraldehyd* in 5 ccm *Acetanhydrid*. Das unter Kühlung mit 100 ccm 70-proz. *Äthanol* vermischte und 15 Min. bei 20° aufbewahrte Reaktionsgemisch hinterließ einen farblosen, kristallisierten Filtrierrückstand von **2**, der nach Waschen (mit *Äthanol*) und Trocknen 16 g wog (84%), Schmp. 223.5° (korr., Berl-Block). **2** ist mäßig löslich in siedendem Chloroform, dagegen auch in der Hitze schwer löslich in *Essigsäure*, *Butanol*, *Äthanol*, *Trichloräthylen*, *1-Chlor-butan* und *Anisol*.

UV:  $\lambda_{\max}^{\text{Dioxan}}$  388 (log  $\epsilon$  3.74), 376 (3.98), 369 (3.96), 350 (3.76), 334 (3.49), 275 (5.06)  $\mu\mu$ .<sup>29)</sup>

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$  (326.4) Ber. C 73.60 H 6.79 4 OCH<sub>3</sub> 38.0 2 C-CH<sub>3</sub> 9.2

Gef. \*) C 73.49 H 6.75 OCH<sub>3</sub> 37.8 C-CH<sub>3</sub> 1.8 \*\*)

\*) I. Hochvak. bei 200° sublimiert.

\*\*) **2** wird offenbar auch unter den Bedingungen der *Kuhn-Roth*-Bestimmung leicht zum Anthrachinon und Kohlendioxid, das im Destillat nachgewiesen wurde, oxydiert.

*2.3.6.7-Tetramethoxy-anthrachinon-(9.10)*: Ein Gemisch von 10.0 g fein pulverisiertem **2**, 50 g *Natriumdichromat* und 500 ccm *Essigsäure* (p. a., Firma Merck) lieferte nach 30 Min. Kochen nach dem Erkalten einen Filtrierrückstand von 9.1 g (90%) *2.3.6.7-Tetramethoxy-anthrachinon-(9.10)*. Gelbe Nadeln, Schmp. 345° (korr., Berl-Block). Schwer löslich in *Benzol*, *Essigsäure* und *Äthanol*, mäßig in heißem *Pyridin*.

UV:  $\lambda_{\max}^{\text{Dioxan}}$  397 (log  $\epsilon$  4.00), 340 (4.17), 289 (5.93), 279 (Schulter, 5.64), 262 (5.42)  $\mu\mu$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$  (328.3) Ber. C 65.85 H 4.91 4 OCH<sub>3</sub> 37.8

Gef. \*) C 66.14 H 4.97 OCH<sub>3</sub> 37.4, 37.6

\*) I. Hochvak. bei 200° sublimiert.

<sup>29)</sup> s. a. UV-Atlas organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1967, im Druck.

**2.3.6.7-Tetrahydroxy-anthrachinon-(9.10) (3):** Man erhitzte eine Suspension von 3.50 g der *Tetramethoxy-Verbindung* in 50 ccm *Bromwasserstoffsäure* (*d* 1.49) 48 Stdn. auf 180° (Bombenrohr). Der Filtrierückstand des erkalteten Reaktionsgemisches bestand aus 2.9 g amorphem **3** (100%), das aus Pyridin/2*n* HCl in ockerfarbenen Nadelchen kristallisierte. Schmp. > 330°. IR-Spektrum l. c. <sup>30)</sup>.

$C_{14}H_8O_6$  (272.2) Ber. C 61.77 H 2.96 Gef. \*) C 61.83 H 3.12

\*) 8 Stdn. i. Hochvak. bei 150° getrocknet.

*Reduktion des 2.3.6.7-Tetrahydroxy-anthrachinons-(9.10) (3)*

a) *Mit Diboran „in statu nascendi“:* Eine Suspension von 0.485 g **3** in 30 ccm Diäthylenglykoldimethyläther wurde nach *Venkataraman* und Mitarbb.<sup>14)</sup> mit *Diboran* reduziert und anschließend mit 2*n* HCl angesäuert. Der Niederschlag (0.3 g) war unverändertes **3** (IR-Spektrum). Nach Acetylierung (Pyridin/Acetanhydrid) ließ sich papierchromatographisch (Tetralin/Eisessig/Wasser 10:10:1) kein **8** nachweisen, sondern man erhielt reines 2.3.6.7-*Tetraacetoxy-anthrachinon*. Schmp. 308.5° (Zers., korr., Berl-Block). Schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln, mäßig in siedendem Acetanhydrid.

$C_{22}H_{16}O_{10}$  (440.4) Ber. C 60.00 H 3.66 4CH<sub>3</sub>CO 39.05

Gef. \*) C 60.20 H 3.72 CH<sub>3</sub>CO 38.6

\*) 8 Stdn. bei 150° i. Hochvak. getrocknet.

b) *Mit Diboran unter Druck:* Man durchmischte im geschlossenen Glasautoklaven 0.47 g **3** 10 ccm *m* NaBH<sub>4</sub><sup>31)</sup> und 5 ccm 2 *m* BF<sub>3</sub><sup>31)</sup>, erwärmte unter Rühren 4 Stdn. auf 50°, versetzte das grünlich-weiße Reaktionsgemisch nach Abkühlen und Lüften mit 10 ccm *Acetanhydrid* und 0.6 ccm Pyridin, hielt 0.5 Stdn. bei 80° und zersetzte überschüss. *Acetanhydrid* durch Zugabe von 80 g Eis. Der dunkelbraune Niederschlag lieferte nach Umkristallisieren aus *Acetanhydrid* 0.65 g kristallisiertes, farbloses **8** (93%).

c) *Mit Natriumborhydrid:* Eine Suspension von 9.9 g **3** in 80 ccm 5-proz. Äthanol versetzte man mit 20 g *Natriumborhydrid* (in 150 ccm 2*n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), brachte das stark schäumende Reaktionsgemisch langsam zum Sieden, kochte 0.5 Stdn., ließ erkalten und säuerte mit 2*n* HCl an. Den fast farblosen Niederschlag erhitzte man nach Abzentrifugieren, Waschen (Wasser) und Trocknen in 50 ccm *Acetanhydrid* (1% Pyridin enthaltend) 1 Stde. auf 90° und filtrierte nach dem Abkühlen. Der Rückstand lieferte nach dreifachem Umkristallisieren mit *Acetanhydrid* 6.5 g (43%) reines **8**.

Aus dem *Filtrat* ließ sich nach Versetzen mit 0.5 l Eiswasser und Umkristallisieren des gebildeten Niederschlages aus 90-proz. Essigsäure 6.0 g kristallisiertes, farbloses **6** gewinnen (35%).

Durch Änderung des Mediums und der Art und Menge des Reduktionsmittels war, nach Acetylieren des Reaktionsgemisches (*Acetanhydrid*/Pyridin) **6**, nicht jedoch **8**, in sehr guten Ausbeuten als einziges Reaktionsprodukt zu gewinnen (Tab.).

**2.6-Diacetoxy-anthracen:** Man erhitzte eine Suspension von 0.6 g 2.6-*Dihydroxy-anthrachinon-(9.10)* mit 1.2 g *Natriumborhydrid* in 30 ccm 2*n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> langsam zum Sieden, kochte 5 Min. und säuerte nach dem Erkalten an (HCl). Den Niederschlag ( $\lambda_{\max}^{\text{Äthanol}}$  415, 393, 342, 325, 297, 259 m $\mu$ ) kristallisierte man nach Acetylieren mit 10 ccm *Acetanhydrid* (1% Pyridin

<sup>30)</sup> Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.; Butterworths Scientific Publications, London W. C. 1966.

<sup>31)</sup> In Diäthylenglykoldimethyläther.

## Reduktion von 3 mit Alkaliborhydriden

Reduktions- mittel	Gewichts- Verhältnis *)	Reaktions- medium	% Ausb.	
			8	6
NaBH <sub>4</sub>	1 : 1	H <sub>2</sub> O	45	31
NaBH <sub>4</sub>	2 : 1	H <sub>2</sub> O	45	38
LiBH <sub>4</sub>	1.7 : 1	H <sub>2</sub> O	—	89
NaBH <sub>4</sub>	2 : 1	H <sub>2</sub> O, 1 Mol HCl **)	—	90
NaBH <sub>4</sub>	1 : 1	Äthanol	Ausgangs- produkt	
NaBH <sub>4</sub>	1 : 2	2 n Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> unter N <sub>2</sub>	—	91
NaBH <sub>4</sub>	1 : 1	2 n Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> unter N <sub>2</sub>	42	41
NaBH <sub>4</sub>	2 : 1	2 n Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> unter N <sub>2</sub>	43	35
NaBH <sub>4</sub>	2 : 1	2 n NaOH	Zers.	

\*) Reduktionsmittel zu 3.

\*\*) Bez. auf Natriumborhydrid.

enthaltend, 0.5 Std., 90°) aus 80-proz. Äthanol um: 0.51 g *2.6-Diacetoxy-anthracen* (82%), farblose Nadeln vom Schmp. 265.5° (Zers., kor., Berl-Block).

UV:  $\lambda_{\max}^{\text{Dioxan}}$  381 (log  $\epsilon$  3.65), 361 (3.64), 348 (3.66), 333 (3.56), 257 (5.23) m $\mu$ .

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (294.3) Ber. C 73.46 H 4.80 4 CH<sub>3</sub>CO 29.3

Gef. \*) C 73.71 H 4.78 CH<sub>3</sub>CO 29.1

\*) Bei 180° i. Hochvak. sublimiert.

## 2.3.6.7.9-Pentaacetoxy-anthracen (6)

a) *Durch Reduktion mit Zink*: Eine Lösung von 2.0 g 3 in 20 ccm 2 n NaOH erhitzte man mit 4 g *Zinkstaub* unter Stickstoff so lange zum Sieden, bis sie gelbbraun gefärbt war (10 Min.) und dekantierte von überschüss. Zink in 30 ccm 2 n HCl. Den getrockneten Niederschlag (2.3.6.7-Tetrahydroxy-anthron) kochte man 30 Min. mit 20 ccm *Pyridin/Acetanhydrid* (1 : 10). Der durch Eingießen der erkalteten Lösung in 100 ccm Eiswasser gewonnene hellgelbe Niederschlag lieferte nach zweifachem Umkristallisieren aus 90-proz. Äthanol 2.3 g 6 (67%).

b) *Durch Reduktion mit Dithionit*: Man versetzte eine Lösung von 0.52 g 3 in 30 ccm 2 n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unter Stickstoff mit 15 ccm 8-proz., wäbr. *Natriumdithionit* und erhitzte 5 Min. zum Sieden. Nach Ansäuern der braungelben Lösung mit 2 n HCl und Erkalten fiel 2.3.6.7-Tetrahydroxy-anthron (0.47 g, 98 %) in feinen, farblosen Nadelchen aus; es wurde wie unter a) mit *Acetanhydrid* umgesetzt und lieferte 0.7 g 6 (84 %). Schmp. 223° (Zers., kor., Berl-Block). Leicht löslich in Acetanhydrid, Aceton, heißem Äthanol und siedender Essigsäure, mäßig in Benzol, Äthanol und Essigsäure.

UV:  $\lambda_{\max}^{\text{Dioxan}}$  384 (log  $\epsilon$  3.79), 364 (3.89), 347 (3.78), 330 (3.55), 262 (5.13) m $\mu$ . IR-Spektrum l. c. 30).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> (468.4) Ber. C 61.54 H 4.30 5 CH<sub>3</sub>CO 45.9

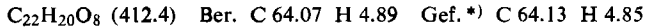
Gef. \*) C 61.47 H 4.43 CH<sub>3</sub>CO 46.4

\*) 8 Std. bei 100° i. Hochvak. getrocknet.

2.3.6.7-Tetraacetoxy-9,10-dihydro-anthracen (7): Man schüttelte 2.0 g 6, 2 g *Palladium/Bariumsulfat* (mit 5% *Palladium*) und 25 ccm *Dioxan* 4 Std. bei 100° unter *Wasserstoff* (160 at) und filtrierte nach dem Erkalten. Den öligen Abdampfrückstand des Filtrates nahm



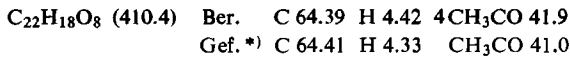
man in heißem Butanol auf. Beim Abkühlen kristallisierte **7** in farblosen Nadeln aus. Der Chloroform-Heißextrakt des Rückstandes gab nach dem Einengen weiteres, kristallisiertes **7**. Zusammen, nach zweifachem Umkristallisieren aus Butanol 1.1 g (62%). Schmp. 238.5° (korr., Berl-Block). Mäßig löslich in Äthanol, Butanol, Eisessig und Benzol, gut in siedendem Butanol und Dioxan. IR-Spektrum l. c. <sup>30)</sup>.



\*) Bei 180° i. Hochvak. sublimiert.

2.3.6.7-Tetraacetoxy-anthracen (**8**): Man kochte 0.25 g **7** 5 Stdn. mit 0.29 g Chloranil in 8 ccm Xylol. Der Filtrierrückstand der erkalteten Lösung lieferte nach Waschen mit Benzol und Umkristallisieren aus Acetanhydrid 0.18 g **8** (72%). Schmp. 286–287° (Zers., korr., Berl-Block). Schwer löslich in Benzol, Äthanol und Acetanhydrid, leicht in heißem Acetanhydrid und Butanol sowie in Aceton.

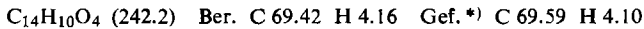
UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{Dioxan}}$  376 (log  $\epsilon$  3.70), 357 (3.83), 339 (3.73), 324 (3.52), 260 (5.12) m $\mu$ . IR-Spektrum l. c. <sup>30)</sup>.



\*) 8 Stdn. bei 100° i. Hochvak. getrocknet.

2.3.6.7-Tetrahydroxy-anthracen (**4**): Man erwärmte 2.44 g aus einer Acetonlösung mit Cyclohexan amorph gefälltes **8** in 40 ccm Äthanol unter Stickstoff mit 47.5 ccm *n* NaOH auf 90° bis sich alles gelöst hatte (ca. 5 Min.) und versetzte mit 50 ccm *n* HCl. Beim Erkalten fielen 1.32 g **4** (92%), farblose Nadeln, Zersetzung zwischen 325 und 335° (korr., Berl-Block). Gut löslich in Äthanol, Aceton sowie heißem Dioxan, schlecht in Benzol und Dioxan; im Exsikkator über Natriumhydroxid aufbewahrt, ist **4** fast unbegrenzt haltbar. Aus 50-proz. Äthanol kristallisiert **4** bei langsamem Abkühlen in kleinen, gelben Prismen, nach schnellem Abkühlen in cremefarbenen, glänzenden Blättchen.

UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{Dioxan}}$  386 (log  $\epsilon$  3.77), 373 (4.07), 355 (3.87), 265 (5.26) m $\mu$ . IR-Spektrum l. c. <sup>30)</sup>.



\*) 12 Stdn. bei 100° i. Hochvak. getrocknet.

### 3.7-Dihydroxy-anthrachinon-(2.6) (**5**)

a) *Durch Dehydrierung von 4 mit Metalloxiden*: Beim Schütteln farbloser, fluoreszierender Lösungen von **4** in Dioxan mit aktivem Silberoxid<sup>32)</sup> oder Bleidioxid (z. Analyse, Firma Merck<sup>33)</sup>) in Anwesenheit von Calciumsulfat (als Trockenmittel) erhielt man gelbe, nicht fluoreszierende Lösungen, die offenbar **5** enthielten, denn statt der charakteristischen UV-Maxima von **4** wies das Spektrum der Lösung ein neues, starkes Absorptionsmaximum bei 357 m $\mu$  auf (also etwa an der gleichen Stelle, an der das 3.7-Dihydroxy-9.10-dimethyl-anthrachinon-(2.6) (**10**) (s. Abbild. 1) absorbiert). Auch bei Verwendung höherer Konzentrationen von **4** erhielt man bei der Oxydation mit den genannten Metalloxiden nur sehr verdünnte Lösungen von **5**. Offenbar wird **5** als vinyloge Carbonsäure von den Metalloxiden stark absorbiert oder leicht umgesetzt.

b) *Durch Dehydrierung von 4 mit 2.3-Dichlor-5.6-dicyan-benzochinon*: Eine Suspension von 88 mg fein pulverisiertem **4** in 50 ccm trockenem Dioxan versetzte man unter trockenem Stickstoff mit einer Lösung von 82 mg (1 Moläquiv.) des Chinons. Nach 10 Min. Rühren hatte sich eine klare, dunkelbraune, in dünner Schicht gelbe Lösung gebildet, die mit 40 ccm trockenem, niedrig siedendem Petroläther versetzt wurde. Der abzentrifugierte Niederschlag

<sup>32)</sup> R. Willstätter und F. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 2580 (1908).

<sup>33)</sup> Aus Bleitetraacetat bereitetes Bleidioxid gab schlechtere Resultate.

(mit der Hauptmenge des schlecht löslichen 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-hydrochinons) wurde verworfen. Die Lösung gab nach Zufügen von weiteren 40 ccm Petroläther einen blaßgelben, amorphen Niederschlag, der sich i. Vak. im Laufe eines Tages dunkelgrau färbte.

**2.3.6.7-Tetraacetoxy-9.10-dimethyl-anthracen:** Eine Lösung von 25 g *Bortribromid* in 0.5 l Tetrachloräthan versetzte man bei Raumtemp. unter Umschwenken im Laufe von 20 Min. mit 11.7 g **2** und filtrierte nach 1.5 Stdn. Der Filtrierückstand lieferte nach Verrühren und Waschen mit Wasser sowie Trocknen 12.5 g rohes **9**, das nach Acetylieren (200 ccm *Acetanhydrid*/10 ccm Pyridin) und Umkristallisieren aus Acetanhydrid 12.0 g **2.3.6.7-Tetraacetoxy-9.10-dimethyl-anthracen** lieferte. Weitere 0.6 g ließen sich durch Einengen der Mutterlauge gewinnen. 82%, Schmp. 276–277° (*Zers., korr., Berl-Block*). Schlecht löslich in Benzol und Äthanol, gut in Essigsäure.

UV:  $\lambda_{\max}^{\text{Dioxan}}$  399 (log  $\epsilon$  3.78), 378 (3.84), 358 (3.69), 341 (3.41), 267 (5.70) m $\mu$ .

NMR<sup>23</sup>: Singulets,  $-\text{CO}-\text{CH}_3$  –2.41 (Intensität wegen Dimethylsulfoxid-Bande nicht genau bestimmbar),  $=\text{C}-\text{CH}_3$  –2.97 (6),  $=\text{C}-\text{H}$  (arom.) –8.19 (4) ppm.

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_8$  (438.4) Ber. C 65.74 H 5.06 Gef. \*) C 65.73 H 4.94

\*) I. Hochvak. bei 200° sublimiert.

**2.3.6.7-Tetrahydroxy-9.10-dimethyl-anthracen (9):** Man versetzte eine Lösung von 2.9 g der *Tetraacetoxy-Verbindung* (6.6 mMol) in 80 ccm warmem Pyridin unter Stickstoff mit 52.8 ccm *n NaOH*, nach wenigen Minuten mit 70 ccm *n HCl* und filtrierte nach dem Erkalten: 2.58 g (**9**) (100%). Zersetzt sich ab 230–240°, ohne bis 300° zu schmelzen. Schlecht löslich in Benzol, mäßig in Äthylacetat, gut in Äthanol.

UV:  $\lambda_{\max}^{\text{Dioxan}}$  407, 381, 364, 345, 271.5 m $\mu$ .

NMR: Singulets,  $=\text{C}-\text{CH}_3$  –2.73 (6),  $=\text{C}-\text{H}$  (aromat.) –7.39 (4),  $=\text{C}-\text{OH}$  –9.3 ppm ( $\sim$  3, sehr breit)<sup>23</sup>.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (270.3) Ber. C 71.10 H 5.22 2C-CH<sub>3</sub> 11.1

Gef. \*) C 71.05 H 5.25 C-CH<sub>3</sub> 6.7

\*) Nach Umkristallisieren aus Eisessig 8 Stdn. bei 110° i. Hochvak. getrocknet.

**3.7-Dihydroxy-9.10-dimethyl-anthrachinon-(2.6) (10):** Man vereint die Lösungen von 0.59 g **9** in 4 ccm und 0.58 g *2.3-Dichlor-5.6-dicyan-benzochinon* (1 Äquiv.) in 1.5 ccm aminfreiem, trockenem Dimethylformamid, das etwas Siccon (Firma Fluka, Buchs SG, Schweiz) enthält, und versetzte nach kurzer Zeit mit 20 ccm Methanol/Eisessig (3 : 1). Es fielen 345 mg orangefarbene Prismen von **10** aus, die nach Trocknen i. Vak. über Schwefelsäure 1 Mol. Dimethylformamid Kristalllösungsmittel enthielten (NMR-Spektrum). Ausb. 45%. Zweimal aus reinem, trockenem<sup>34</sup> Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPTA) umkristallisiert (die Lösung darf dabei nur bis 120° erhitzt werden). Die so gewonnenen Kristalle enthalten nach Trocknen über Schwefelsäure (i. Vak.) 3 Moll. HMPTA Kristalllösungsmittel. **10** zersetzt sich ab 240°, ohne bis 300° zu schmelzen. Mäßig löslich in Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Pyridin und Acetanhydrid. Schwer löslich in allen gebräuchlichen anderen Lösungsmitteln.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (268.3) Ber. C 71.63 H 4.51 Gef. \*) C 71.5 H 4.8

Trockenverlust: Ber. 3 HMPTA 66.7 Gef. \*) 67.5

\*) 8 Stdn. bei 110° i. Hochvak. getrocknet, fein pulverisiert und nochmals 48 Stdn. i. Hochvak. bei 140° getrocknet.

<sup>34</sup>) 500 ccm HMPTA versetzte man mit 50 ccm Wasser, filtrierte nacheinander durch je 50 ccm (in Wasser vorgequollenem) Dowex 50 und Amberlite IRA-410 und destillierte schließlich i. Vak. (Sdp.<sub>12</sub> 108°).

*Reduzierende Acetylierung von 10*: 25 mg **10** kochte man 1 Min. mit 100 mg *Zinkpulver* und 10 mg wasserfreiem Natriumacetat in 5 ccm *Acetanhydrid*. Die nach *Zersetzung* des *Acetanhydrids* mit Wasser, *Extraktion* mit Chloroform, *Abdampfen* des Lösungsmittels und *Umkristallisieren* aus *Acetanhydrid* gewonnene gelblich-weiße Substanz (8 mg) lieferte das gleiche IR- und UV-Spektrum wie 2.3.6.7-Tetraacetoxy-9.10-dimethyl-anthracen. Nur mit *Acetanhydrid/Natriumacetat* gekocht, lieferte **10** nach *Zers.* des *Acetanhydrids* und *Extraktion* mit Chloroform eine gelbe Lösung, die keine Spur 2.3.6.7-Tetraacetoxy-9.10-dimethyl-anthracen enthielt (UV-Spektrum).

[438/66]